

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

Applicant(s): R. OTAKI et al  
Serial No.: Not Yet Assigned  
Filed: On Even Date Herewith  
Title: PRODUCTION METHOD OF POLYAMIDE

**LETTER CLAIMING RIGHT OF PRIORITY**

**MS: Patent Applications**  
Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

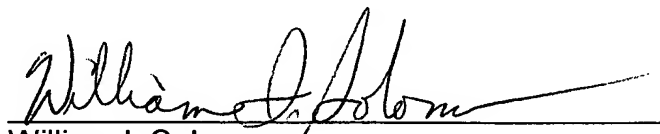
May 20, 2004

Sir:

Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55, the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on **Japanese** Patent Application No.(s) 2003-141536, filed May 20, 2003.

A certified copy of said Japanese Application is attached.

Respectfully submitted,  
**ANTONELLI, TERRY, STOUT & KRAUS, LLP**

  
\_\_\_\_\_  
William I. Solomon  
Registration No. 28,565

WIS/dks  
Attachment  
(703) 312-6600

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                    2 0 0 3 年    5 月 2 0 日  
Date of Application:

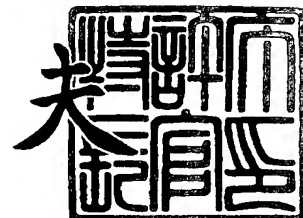
出 願 番 号                    特 願 2 0 0 3 - 1 4 1 5 3 6  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                    [ J P 2 0 0 3 - 1 4 1 5 3 6 ]

出      願      人                    三 菱 瓦 斯 化 学 株 式 会 社  
Applicant(s):

2 0 0 4 年    3 月    1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 4 - 3 0 1 5 0 8 9

【書類名】 特許願

【整理番号】 P2003-160

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 69/28

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡 5 丁目 6 番 2 号 三菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内

    【氏名】 大滝 良二

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡 5 丁目 6 番 2 号 三菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内

    【氏名】 神田 智道

【特許出願人】

    【識別番号】 000004466

    【氏名又は名称】 三菱瓦斯化学株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100117891

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 永井 隆

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 025737

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

    【包括委任状番号】 0102335

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリアミドの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 メタキシリレンジアミンを 70 モル%以上含むジアミン成分と、60～95 モル%の  $\alpha$ ,  $\omega$ -直鎖脂肪族ジカルボン酸と 5～40 モル%の芳香族ジカルボン酸からなるジカルボン酸成分とを重縮合してポリアミドを製造する方法であって、分縮器を備えた回分式反応槽を用い、以下の (1)～(3) の工程を含み、且つ工程 (2) でジアミン成分を滴下するに際し、ジアミン成分の総量の 20～60 重量%の量をスラリー状の反応系内に滴下することを特徴とするポリアミドの製造方法。

(1) ジカルボン酸成分を加熱して  $\alpha$ ,  $\omega$ -直鎖脂肪族ジカルボン酸を溶融させスラリー状とする工程

(2) 連続的にまたは断続的に昇温して反応系内をスラリー状から均一相に移行させつつ、ジアミン成分を連続的にもしくは間欠的に滴下する工程

(3) ジアミン成分の滴下終了後、反応系内の温度を生成するポリアミドの融点又は軟化点よりも 5℃以上高くして常圧下又は減圧下に保ち、ポリアミドの重合度を高める工程

【請求項 2】 芳香族ジカルボン酸がイソフタル酸および／又はテレフタル酸であることを特徴とする請求項 1 記載のポリアミドの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリアミドの製造方法に関する。詳しくは、生産効率が高くかつ性質の安定したポリアミドの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

メタキシリレンジアミンとアジピン酸を主原料とするポリアミド（以下、ナイロン MXD 6 と略する）は優れた機械的、化学的性質を有し、各種成形材料や包

装材料の原料として広く利用されている。しかしながらナイロンMXD6は融点が約240℃と比較的高く、ポリエチレンテレフタレート等、融点の高い樹脂と組み合わせた包装材料の製造には適しているものの、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン類、ナイロン6等のポリアミド等、ナイロンMXD6よりも融点の低い樹脂と組み合わせて用いる場合、ナイロンMXD6の加工温度に合わせて前記樹脂も加工されるため、必要以上に熱履歴を多く受けることとなり、熱劣化が急激に進む懸念がある。

#### 【0003】

前記課題を解決するためにはナイロンMXD6の融点を下げることが有効である。これを達成する方法の例としては、メタキシリレンジアミン／アジピン酸の繰り返し単位からなるナイロンMXD6に他の繰り返し単位を導入することが挙げられ、特にナイロンMXD6の機械的、化学的性質を低下させずに融点を下げる方法として、メタキシリレンジアミン／芳香族ジカルボン酸繰り返し単位をランダムに導入する方法が挙げられる。

#### 【0004】

前述の重合方法を用いて、ナイロンMXD6中にメタキシリレンジアミン／芳香族ジカルボン酸繰り返し単位を導入する方法としては、例えば、特許文献1及び特許文献2に記載されているナイロンMXD6の製造方法を利用する方法が挙げられる。この方法は、回分式反応槽を使用し、加熱溶融させたアジピン酸等のジカルボン酸成分に常圧下にてジアミン成分を滴下しながら系内を昇温し、縮合水を除去しながら重縮合を進めてポリアミドを得る方法である。この方法によれば1回の反応で得られるポリアミドの収量が多く、装置にかかるコストが少ない等のメリットがある。

#### 【0005】

この方法を用いるとした場合、加熱溶融させたアジピン酸中に芳香族ジカルボン酸を添加、あるいはアジピン酸と芳香族ジカルボン酸の混合物を加熱溶融させ、これにメタキシリレンジアミンを滴下して重合を進める方法等が考えられる。しかしながらアジピン酸が溶融して均一相に変化する温度は約170℃であるが、この温度では一般に芳香族ジカルボン酸は固体のままであり、上記混合物はス

ラリー状を呈する。このスラリー状物にメタキシリレンジアミンを大量に滴下した場合、メタキシリレンジアミンが溶融したアジピン酸と先行して反応してしまうため、メタキシリレンジアミン／アジピン酸繰り返し単位とメタキシリレンジアミン／芳香族ジカルボン酸繰り返し単位はブロック化してポリマーの融点の低下が達成できないことがあるばかりか、機械的及び化学的性質が不安定になることがある。

#### 【0006】

メタキシリレンジアミン／アジピン酸繰り返し単位とメタキシリレンジアミン／芳香族ジカルボン酸繰り返し単位がランダムになったポリアミドを製造する方法としては、ナイロン塩あるいはその水溶液を用いる方法が挙げられる。例えば、反応槽内で予め作成したメタキシリレンジアミン／アジピン酸塩とメタキシリレンジアミン／芳香族ジカルボン酸塩の混合物の水溶液を加圧下に加熱し、ジアミン成分の留出を抑えながら均一相で重合を進め、ジアミン成分を固定化した後系内の水蒸気を徐々に放圧し、最終的に常圧もしくは減圧とし重合を完結させる方法が挙げられる。

#### 【0007】

しかしながら、ナイロン塩水溶液を供給原料とする方法にはいくつか問題がある。例えば、上記方法は供給原料として約50%のナイロン塩水溶液を用いることが一般的であるが、重合初期において溶媒である水の留出を防ぐため高度の耐圧仕様の装置が必要とされる。また、最終的に溶媒である多量の水と縮合水を除去しなければならず、このとき発泡、水の蒸発潜熱によるポリマーの固化、及び反応中の大きな液面変動に伴い反応槽壁面にポリアミドが付着し熱劣化を起こす等様々な不都合を回避するための対策が必要である。さらに多量の水を除去するため多くの熱エネルギーを必要とする等、技術的な課題が多い。特にこの製造方法では1回の反応で得られるポリアミドの収量が少ないため、効率的な製造方法とは言いがたい。一方、特許文献3及び4に記載されたようなナイロン塩を原料として重合を行う方法であれば、前述の問題はかなり解決されるが、ナイロン塩の単離、精製工程が必要であり、これも効率的な方法とは言いがたい。

#### 【0008】

## 【特許文献 1】

特開昭 57-200420 号公報

## 【特許文献 2】

特開昭 58-111829 号公報

## 【特許文献 3】

特公昭 33-15700 号公報

## 【特許文献 4】

特公昭 43-22874 号公報

## 【0009】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上述の問題を解決し、メタキシリレンジアミン／アジピン酸繰返し単位とメタキシリレンジアミン／芳香族ジカルボン酸繰返し単位がランダム化したポリアミドを効率良く生産する方法を提供することにある。

## 【0010】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、 $\alpha$ 、 $\omega$ -脂肪族ジカルボン酸と芳香族ジカルボン酸からなるジカルボン酸成分は加熱を進めることによって特定の温度以上でスラリー状から均一相に変化することを認めた。この知見を元に本発明者らは鋭意検討した結果、ジカルボン酸成分がスラリー状から均一相に変化するまでの間に一定量のジアミン成分を加え、さらに均一相になってから残りのジアミン成分を加えることで、得られるポリアミドのモルバランスを崩さずにメタキシリレンジアミン／アジピン酸繰返し単位とメタキシリレンジアミン／芳香族ジカルボン酸繰返し単位がランダム化したポリアミドが効率よく生産できることを見出し、本発明を完成させた。

## 【0011】

すなわち本発明は、メタキシリレンジアミンを 70 モル%以上含むジアミン成分と、60～95 モル%の  $\alpha$ 、 $\omega$ -直鎖脂肪族ジカルボン酸と 5～40 モル%の芳香族ジカルボン酸からなるジカルボン酸成分とを重縮合してポリアミドを製造する方法であって、分縮器を備えた回分式反応槽を用い、以下の (1)～(3)

の工程を含み、且つ工程（２）でジアミン成分を滴下するに際し、ジアミン成分の総量の 20～60 重量%の量をスラリー状の反応系内に滴下することを特徴とするポリアミドの製造方法に関する。

（１）ジカルボン酸成分を加熱して  $\alpha$ ， $\omega$ －直鎖脂肪族ジカルボン酸を溶融させスラリー状とする工程

（２）連続的にまたは断続的に昇温して反応系内をスラリー状から均一相に移行させつつ、ジアミン成分を連続的にもしくは間欠的に滴下する工程

（３）ジアミン成分の滴下終了後、反応系内の温度を生成するポリアミドの融点又は軟化点よりも 5℃以上高くして常圧下又は減圧下に保ち、ポリアミドの重合度を高める工程

## 【0012】

### 【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳しく説明する。本発明で得られるポリアミドはメタキシリレンジアミンを 70 モル%以上含むジアミン成分と、60～95 モル%の  $\alpha$ ， $\omega$ －直鎖脂肪族ジカルボン酸と 5～40 モル%の芳香族ジカルボン酸からなるジカルボン酸成分とを重縮合して得られるポリアミドである。ポリアミドの原料となるジアミン成分は、メタキシリレンジアミンを 70 モル%以上とすることが好ましく、より好ましくは 80 モル%以上、さらに好ましくは 90 モル%以上である。ジアミン成分中のメタキシリレンジアミンが 70 モル%以上であると、それから得られるポリアミドは優れた酸素バリア性を発現することができる。本発明において、メタキシリレンジアミン以外に用いることができる他のジアミンとしては、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、2－メチルペンタジミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2，2，4－トリメチルーヘキサメチレンジアミン、2，4，4－トリメチルヘキサメチレンジアミン、等の脂肪族ジアミン、1，3－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、1，4－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、1，3－ジアミノシクロヘキサン、1，4－ジアミノシクロヘキサン、ビス（4－アミノシクロヘキシル）メタン、2，2－ビス（4－アミノシクロヘキシル）プロパ



ン、ビス（アミノメチル）デカリン、ビス（アミノメチル）トリシクロデカン等の脂環族ジアミン、ビス（4-アミノフェニル）エーテル、パラフェニレンジアミン、パラキシリレンジアミン、ビス（アミノメチル）ナフタレン等の芳香環を有するジアミン類等が挙げられる。

#### 【0013】

ポリアミドの原料となるジカルボン酸成分は、60～95モル%の $\alpha$ ， $\omega$ -直鎖脂肪族ジカルボン酸と5～40モル%の芳香族ジカルボン酸からなる。ジカルボン酸成分中の前記直鎖脂肪族ジカルボン酸が60モル%以上であると、酸素バリア性の低下や結晶性の過度の低下を避けることができる。 $\alpha$ ， $\omega$ -直鎖脂肪族ジカルボン酸としてはコハク酸、グルタル酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、アジピン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸等の脂肪族ジカルボン酸が例示できるが、特にアジピン酸を使用することが好ましい。また芳香族ジカルボン酸としてはテレフタル酸、イソフタル酸、2，6-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸類等が挙げられるが、好ましくはテレフタル酸およびイソフタル酸であり、特に好ましくはイソフタル酸である。

#### 【0014】

次に本発明のポリアミドの製造方法について説明する。本発明のポリアミドは回分式の反応槽を使用して製造する。反応は、常圧付近又は減圧下で進行するため、特別な耐圧仕様とする必要は無い。本発明における反応工程は、

- （1）ジカルボン酸成分を加熱して $\alpha$ ， $\omega$ -直鎖脂肪族ジカルボン酸を熔融させスラリー状とする工程
  - （2）連続的にまたは断続的に昇温して反応系内をスラリー状から均一相に移行させつつ、ジアミン成分を連続的にもしくは間欠的に滴下する工程
  - （3）ジアミン成分の滴下終了後、反応系内の温度を生成するポリアミドの融点又は軟化点よりも5℃以上高くして常圧下又は減圧下に保ち、ポリアミドの重合度を高める工程
- の順に進められる。

#### 【0015】

- （1）の工程におけるジカルボン酸成分の仕込については、予め $\alpha$ ， $\omega$ -直鎖脂

肪族ジカルボン酸と芳香族ジカルボン酸を反応槽に仕込む方法、芳香族ジカルボン酸を仕込み、そこに溶融させた $\alpha$ 、 $\omega$ -直鎖脂肪族ジカルボン酸を添加する方法、溶融させた $\alpha$ 、 $\omega$ -直鎖脂肪族ジカルボン酸中に芳香族ジカルボン酸を添加する方法等が挙げられるが、ジアミン成分を滴下する前にジカルボン酸成分が反応槽内に仕込まれ、スラリー状になっていればよい。前述のジカルボン酸からなるスラリー状物は、 $\alpha$ 、 $\omega$ -直鎖脂肪族ジカルボン酸の融点近傍の温度以上に加熱されていることが好ましいが、温度を高くしすぎると、 $\alpha$ 、 $\omega$ -直鎖脂肪族ジカルボン酸が昇華してしまい、得られるポリアミドのモルバランスが変化して十分な分子量を有するポリアミドが得られない場合がある。そのため、本発明の工程(1)ではジカルボン酸成分の温度は $\alpha$ 、 $\omega$ -直鎖脂肪族ジカルボン酸の融点+20℃以下とすることが好ましい。

#### 【0016】

(2)の工程はスラリー状のジカルボン酸成分に対してジアミン成分を加え、重合反応を進める工程である。この工程ではジカルボン酸成分にジアミン成分を連続的にもしくは間欠的に滴下しながら、生成する縮合水を除きつつ反応を行う。この間、連続的にまたは断続的に昇温して反応系内をスラリー状から均一相に移行させる。この工程の前段では、ジカルボン酸成分は $\alpha$ 、 $\omega$ -直鎖脂肪族ジカルボン酸が溶融した状態で、芳香族ジカルボン酸は固体のままである。よって加えられたジアミン成分は $\alpha$ 、 $\omega$ -直鎖脂肪族ジカルボン酸と先行して反応が進行する。本発明では、このスラリー状の反応系内に加えられるジアミン成分の量をジアミン成分総量に対して20～60重量%とすることが好ましく、30～50重量%であればより好ましい。60重量%より多く滴下するとジアミン成分/ $\alpha$ 、 $\omega$ -直鎖脂肪族ジカルボン酸繰り返し単位が生長しすぎてポリアミドのブロック化が進む可能性が高く好ましくない。また20重量%より少ないとこの後の工程で反応系内を加熱した際、未反応の $\alpha$ 、 $\omega$ -直鎖脂肪族ジカルボン酸が昇華してモルバランスが崩れ、十分な分子量のポリアミドが得られないことがある。なお、この工程の前段において滴下するジアミン成分の量については、上記範囲の中でジカルボン酸成分中の芳香族ジカルボン酸成分比が少ない場合は多めに設定し、逆に芳香族ジカルボン酸成分比が多い場合は少なめに設定すると再現性良く

性質の安定したポリアミドを得ることができる。

#### 【0017】

この工程の後段では、芳香族ジカルボン酸をジアミンと効率よく反応するように溶解させ、均一相となった反応系内に残りのジアミン成分を滴下する。その際、前段分のジアミン成分を滴下終了した時点でジアミン成分滴下を中断し、昇温させて系内をスラリー状から均一相に移行した後に残りのジアミン成分を滴下してもよい。また、スラリー状でのジアミン成分の滴下量が上記範囲内である限り、ジアミン成分滴下を中断せずに、スラリー状から均一相へ移行させてもよい。いずれの場合でも、反応系内が固化しないように昇温を行うことが重要である。

#### 【0018】

(3) の工程は、ポリアミドの分子量を高める工程である。本発明ではジアミン成分の滴下終了後、反応系内の温度を生成するポリアミドの融点又は軟化点よりも 5℃ 以上高くして系内の固化を防ぎつつ常圧下又は減圧下に保つ。好ましくは減圧下に保ち生成する縮合水を効率的に除いて重合度を高める方法が採られる。

#### 【0019】

上記の工程を経て得られたポリアミドは、ジアミン成分/ $\alpha$ ,  $\omega$ -直鎖脂肪族ジカルボン酸繰返し単位とジアミン成分/芳香族ジカルボン酸単位がランダムに導入されたポリアミドとなる。さらに前述のように本方法ではナイロン塩を経由した製造方法と比較して 1 回の反応当たりの収率が高く、生産効率にも優れている。

#### 【0020】

本発明の方法によって得られたポリアミドは、この後にさらに重合度を高めるために公知の方法で固相重合を行っても良い。また、本発明で得られたポリアミドには、その熱安定性や各種物性を改善する目的で、結晶核剤、銅化合物、有機もしくは無機ハロゲン系化合物、ヒンダードフェノール系、ヒンダードアミン系、ヒドラジン系、硫黄系化合物、次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カリウム、次亜リン酸カルシウム、次亜リン酸マグネシウムなどのリン系化合物等の酸化防止剤、熱安定剤、着色防止剤、ベンゾトリアゾール系等の紫外線吸収剤、離型剤、可塑剤、着色剤、難燃剤などの添加剤が含まれていても良い。

**【0021】**

本発明で得られたポリアミドは各種成形品や包装材料の原料として有用であり、特に融点が低くなるため、加工温度の比較的低い熱可塑性樹脂、例えば、ポリオレフィン類、ポリアミド類、エチレンビニルアルコール共重合樹脂、熱可塑性エラストマー等と組み合わせて使用する各種加工品の原料に適したものである。

**【0022】****【実施例】**

以下、実施例等により本発明を具体的に説明する。ただし、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例等において、ポリアミドの評価は下記の方法によった。

**(1) ポリアミドの相対粘度**

ポリアミド 1 g を精秤し、96%硫酸 100 cc に 20～30℃ で攪拌溶解した。完全に溶解した後、キャノンフェンスケ型粘度計に溶液 5 cc を取り、25℃ ± 0.03℃ の恒温槽中で 10 分間放置後、落下時間 (t) を測定した。また、96%硫酸そのものの落下時間 (t<sub>0</sub>) も同様に測定した。t 及び t<sub>0</sub> から次式により相対粘度を算出した。

$$\text{相対粘度} = (t) / (t_0)$$

**【0023】****(2) ポリアミドの融点**

島津製作所 (株) 製、DSC-50 を用いて測定した。

測定条件；昇温速度 10℃/min、窒素気流下

**【0024】****(3) ポリアミドの半結晶化時間**

(株) コタキ製作所製、ポリマー結晶化速度測定装置 MK701 を用いて測定した。

測定条件；ポリアミドを 260℃ で溶融して、160℃ で定温結晶化させる際の半結晶化速度を測定した。

**【0025】****(4) ポリアミドの酸素透過係数**

モダンコントロールズ社製、OX-TRAN10/50を用い、23℃、相対湿度60%RHの条件にて酸素透過率を測定して酸素透過係数を算出した。測定試料はTダイを備えた押出機を用いて製造したポリアミドからなる厚さ50 $\mu$ mのフィルムを用いた。

### 【0026】

#### 実施例1

攪拌機、分縮器、全縮器、温度計、滴下ロート及び窒素導入管を備えた内容積3リットルのセパラブルフラスコに、精秤したアジピン酸835g(5.71mol)とイソフタル酸61g(0.37mol)を入れ、十分に窒素置換した後、さらに少量の窒素気流下で系内を攪拌しながら170℃まで加熱した。この際系内はアジピン酸が溶解してスラリー状となっていた。これにメタキシリレンジアミン823g(6.04mol)を攪拌下に滴下し、生成する縮合水を系外へ除きながら系内を連続的に昇温した。メタキシリレンジアミンの滴下は系内の様子を観察しながら行ったが、メタキシリレンジアミンの総量の20%を滴下した時点では系内はスラリー状であった。また、メタキシリレンジアミンの総量の約50%を滴下した時点で系内は均一相になった。メタキシリレンジアミンの滴下終了後、内温を255℃として40分反応を継続した。得られたポリマーは1500gであり、相対粘度が2.0、融点が230℃、半結晶化時間は330秒、酸素透過係数は0.7ml $\cdot$ mm/m<sup>2</sup> $\cdot$ day $\cdot$ MPaであった。

### 【0027】

#### 比較例1

攪拌機、冷却管、温度計及び窒素導入管を備えた内容積3リットルの反応缶(耐圧25MPa)に精秤したアジピン酸626g(4.28mol)とイソフタル酸45g(0.27mol)、メタキシリレンジアミン617g(4.53mol)、蒸留水375gを仕込んだ。次いで純度が99容量%以上の窒素で反応缶内の酸素濃度が0.1容量%未満となるように置換してから密閉状態で172℃まで昇温した。内圧が0.6MPaに達した時点で内圧を0.6MPaに保持し、内温を172℃から217℃に連続的に上昇させながら留出水を除きつつ120分間攪拌を行った。次いで、反応系内に窒素を導入して30分間で常圧まで

降圧しつつ、10分かけて内温を217℃から243℃に連続的に上昇させた。その後、常圧かつ窒素気流下にて10分かけて内温を255℃に上昇させ、さらに40分間反応を継続した。得られたポリマーは1125gであり、相対粘度が2.0、融点が230℃、半結晶化時間は330秒、酸素透過係数は0.7 ml・mm/m<sup>2</sup>・day・MPaであった。

#### 【0028】

以上の実施例から、本発明の製造方法によりポリアミドを製造した場合、比較例1で得られたポリマーと同等の性状を有するポリマーが得られており、メタキシリレンジアミン／アジピン酸繰返し単位とメタキシリレンジアミン／イソフタル酸繰返し単位が十分にランダム化したものが得られていることがわかった。また、実施例1と比較例1は同じ容量の反応槽を使用しているが、反応1回当たりのポリマーの収量は実施例1のほうが多く、生産効率に優れていることがわかった。

#### 【0029】

##### 実施例2

実施例1で用いた内容積3リットルのセパラブルフラスコに、精秤したアジピン酸749g (5.13mol) とイソフタル酸150g (0.91mol) を入れ、十分に窒素置換した後、さらに少量の窒素気流下で系内を攪拌しながら170℃まで加熱した。この際系内はアジピン酸が溶解してスラリー状となっていた。これにメタキシリレンジアミン817g (6.00mol) を攪拌下に滴下し、生成する縮合水を系外へ除きながら系内を連続的に昇温した。メタキシリレンジアミンの滴下は系内の様子を観察しながら行ったが、メタキシリレンジアミンの総量の20%を滴下した時点では系内はスラリー状であった。また、メタキシリレンジアミンの総量の約40%を滴下した時点で系内は均一相になった。メタキシリレンジアミンの滴下終了後、内温を255℃として40分反応を継続した。得られたポリマーは1500g、相対粘度が1.9、半結晶化時間は1820秒、酸素透過係数は0.7 ml・mm/m<sup>2</sup>・day・MPaであった。

#### 【0030】

##### 実施例3

実施例 1 で用いた内容積 3 リットルのセパラブルフラスコに、精秤したアジピン酸 610 g (4.17 mol) とイソフタル酸 297 g (1.79 mol) を入れ、十分に窒素置換した後、さらに少量の窒素気流下で系内を攪拌しながら 170℃ まで加熱した。この際系内はアジピン酸が溶解してスラリー状となっていた。これにメタキシリレンジアミン 807 g (5.92 mol) を攪拌下に滴下し、生成する縮合水を系外へ除きながら系内を連続的に昇温した。メタキシリレンジアミンの滴下は系内の様子を観察しながら行ったが、メタキシリレンジアミンの総量の 20% を滴下した時点では系内はスラリー状であった。また、メタキシリレンジアミンの総量の約 40% を滴下した時点で系内は均一相になった。メタキシリレンジアミンの滴下終了後、内温を 255℃ として 40 分反応を継続した。得られたポリマーは 1500 g、相対粘度が 1.9 であった。酸素透過係数は  $0.7 \text{ ml} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$  であった。

#### 【0031】

#### 【発明の効果】

本発明の方法は機械的、化学的性質が安定したポリアミドを提供でき、かつ生産効率に優れた製造方法であり、得られたポリアミドは各種成形材料や包装材料に利用でき、その工業的価値は非常に高い。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 メタキシリレンジアミン／アジピン酸繰返し単位とメタキシリレンジアミン／芳香族ジカルボン酸繰返し単位がランダム化したポリアミドを効率良く生産する方法を提供する。

【解決手段】 メタキシリレンジアミンを 70 モル％以上含むジアミン成分と、60～95 モル％の  $\alpha$ ,  $\omega$ -直鎖脂肪族ジカルボン酸と 5～40 モル％の芳香族ジカルボン酸からなるジカルボン酸成分とを重縮合してポリアミドを製造する方法であって、分縮器を備えた回分式反応槽を用い、ジアミン成分を滴下するに際し、ジアミン成分の総量の 20～60 重量％の量をスラリー状の反応系内に滴下することを特徴とするポリアミドの製造方法。

【選択図】 無



認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 1 4 1 5 3 6
受付番号	5 0 3 0 0 8 3 3 0 1 5
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 5 年 5 月 2 1 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成15年 5月20日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 3 - 1 4 1 5 3 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 4 4 6 6 ]

1. 変更年月日

1 9 9 4 年 7 月 2 6 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号

氏 名

三菱瓦斯化学株式会社